

10;12

Исследование методов подавления влияния облака зарядов в спектрометре приращения ионной подвижности как способа увеличения его чувствительности

© В.В. Первухин,¹ Д.Г. Шевень²¹ Институт неорганической химии СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия
e-mail: pervv@che.nsk.su

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2007 г.)

Рассмотрено образование объемного облака заряда при прохождении ионами системы электродов, составляющих спектрометр приращения ионной подвижности (СПИП), работающий при атмосферном давлении. Поскольку такое облако заряда мешает прохождению ионов при их разделении СПИП, предложено ингибировать образование облака зарядов смещением центрального электрода или подачей напряжения на выходной электрод, что приводит к разрушению ионной ловушки, ответственной за появление облака зарядов. Показано, что при этом можно увеличить прозрачность прибора в несколько раз.

PACS: 34.70.+1, 07.75.+h

Введение

Спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП) является перспективным способом предварительного разделения ионов в масс-спектрометрии [1]. Как сообщается в литературе, СПИП отделяет изобарические ионы, включая стереоизомеры, разделяет изотопы, уменьшает фон ионов, выделяя интересные ионы, и упрощает спектры сложных смесей, разделяя смесь на ряд более простых поднаборов ионов.

Разделение ионов в СПИП основывается на различной подвижности ионов в сильных и слабых электрических полях. Сущность метода состоит в том, что перпендикулярно движению ионов в газовом потоке прикладывается сильное периодическое асимметричное электрическое поле, удовлетворяющее следующим условиям [2]:

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} f(t) dt \equiv \langle f \rangle = 0,$$

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} f^{2n+1}(t) dt \equiv \langle f^{2n+1} \rangle \neq 0, \quad (1)$$

где T — период электрического поля, $f(t)$ — его форма, и если E_d — амплитуда, то полное поле $E_d(t) = E_d f(t)$. Угловые скобки означают усреднение по времени, $n \geq 1$ — целое число.

При действии такого поля ион дрейфует перпендикулярно газовому потоку со средней скоростью [3]:

$$\langle V \rangle = \langle K(E) \mathbf{E} \rangle,$$

$$K(E) = K_0(1 + \alpha(E)) = K_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} E^{2n} \right), \quad (2)$$

где K_0 — коэффициент подвижности иона в слабом поле, $\alpha(E)$ — нормированная функция, которая описывает зависимость подвижности от электрического поля, т.е. приращение коэффициента подвижности, α_{2n} — коэффициенты ее разложения; $\alpha(E)$ определяется видом ион-молекулярного взаимодействия и, следовательно, является характеристической функцией иона и газовой среды, в которой этот ион дрейфует. Кроме того, из требования изотропии пространства следует, что $\alpha(E)$ — четная функция, поэтому коэффициенты ее разложения — четные.

Подставив в уравнение (2) $E = E_d f(t)$ и учитывая условия (1), получим

$$\langle V \rangle = K_0 \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n+1} E_d^{2n+1} \langle f^{2n+1} \rangle, \quad (3)$$

что не равно нулю в общем случае.

Если в дополнение к полю $E_d(t)$ параллельно ему приложить постоянное электрическое поле E_c , можно добиться того, что средняя скорость иона будет нулевой, при этом E_c зависит от значения E_d и функции $\alpha(E)$ [4]:

$$\langle V \rangle = \langle K_0(1 + \alpha) E_d f(t) - E_c \rangle = 0,$$

$$E_c = \frac{\langle \alpha E_d \rangle}{1 + \langle \alpha \rangle + \langle \frac{\partial \alpha}{\partial E} E_d \rangle}. \quad (4)$$

Поскольку функция $\alpha(E)$ является характеристической для каждого вида ионов, фиксируя E_d , изменяя E_c и вводя в масс-спектрометр ионы, для которых средняя скорость поперек потока газа равна нулю, можно провести предварительное разделение ионов в масс-спектрометрических методах, использующих ионизацию при атмосферном давлении.

Электрическое поле E_d обычно формируется подачей напряжения на электроды, сделанные в виде двух плоскопараллельных пластин [4,5] либо в виде двух коаксиальных цилиндров [6,7]. Во втором случае (как и в случае любого пространственно неоднородного электрического поля), если вектор компенсирующего поля E_c направлен в ту же сторону, что и градиент поля E_d , возникает эффект фокусировки облака ионов, приводящий к уменьшению диффузионных потерь ионов в аналитическом тракте [8]. Более того, если поток газ-носителя направить вдоль такого электрического поля, то при достаточно низкой скорости потока ионы не могут преодолеть „виртуальную потенциальную яму“, созданную электрическими полями, что приводит к эффекту „ионной ловушки“ при атмосферном давлении [9,10].

Целью настоящей работы является изучение эффекта „ионной ловушки“ на конце центрального электрода СПИП при вводе ионов в масс-спектрометр и способов его устранения, поскольку наличие ловушки способствует образованию облака заряда и уменьшает чувствительность прибора.

Эксперимент

На рис. 1 проиллюстрирован общий вид экспериментальной установки СПИП–масс-спектрометр, в которой центральный цилиндрический электрод СПИП (2) оканчивается полушарием, внешний электрод (1) имеет цилиндрическую внутреннюю поверхность и выходной электрод (3) выполнен в форме внутренней полусферы. В наших экспериментах использовались внутренний электрод с внешним диаметром 7.4 mm с полушарием на конце того же диаметра, внешний электрод с внутренним диаметром 10.6 mm и выходной электрод с тем же диаметром внутренней полусферы и отверстием на конце около 2 mm, вплотную соединенный с входным отверстием масс-спектрометра (4) (диаметром 0.3 mm).

В устройстве, показанном на рис. 1, ионы сначала разделяются в кольцевом промежутке шириной 1.6 mm между концентрическими цилиндрами центрального и внешнего электродов, где поверхности электродов параллельны. Ионы, которые преодолели первую параллельную область, попадают во вторую область между куполообразным концом центрального электрода и выходным электродом, где могут быть пойманы в ловушку либо пройти на масс-спектрометрический анализ.

Разность потенциалов между центральным и выходным электродами, как и расстояние между ними (регулируется резьбовым механизмом (5)), в описываемой установке может меняться (от -50 до $+50$ V и от 0 до 10 mm соответственно). Полная длина пути ионов от входного отверстия до отверстия выхода ионов около 50 mm. Поток осушенного воздуха приблизительно 3 L/min несет ионы по области анализатора СПИП и транспортирует их в вакуумную систему масс-спектрометра

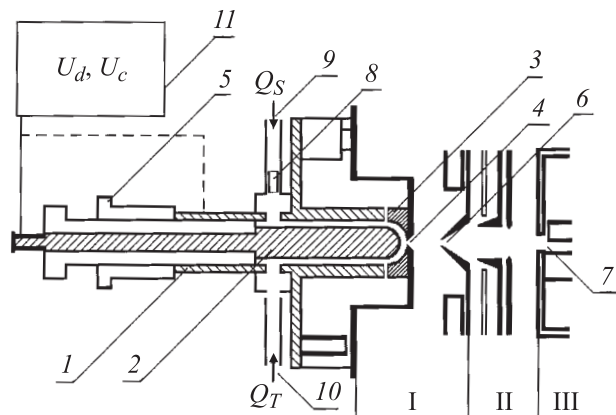


Рис. 1. Схематический вид экспериментальной установки СПИП–масс-спектрометр. 1 – внешний электрод СПИП; 2 – центральный электрод СПИП; 3 – выходной электрод СПИП; 4 – входное отверстие масс-спектрометра; 5 – система, позволяющая перемещать центральный электрод относительно выходного; 6 – скиммер; 7 – диафрагма масс-анализатора; 8 – камера ионизации с источником β -излучения ^{63}Ni ; 9 – подача образца Q_s ; 10 – подача транспортного газа Q_T (очищенный воздух, насыщенный парами этилового спирта); 11 – генератор напряжения дисперсии и компенсирующего напряжения.

с ионизацией при атмосферном давлении, описанного нами ранее [11]. Эта система представляет собой трехступенчатую систему дифференциальной откачки. В первой ступени (I), откачиваемой форвакуумным насосом с производительностью 5 L/s до 500 Pa, ионы, поставляемые во входное отверстие, фокусируются на отверстие скиммера (6) (диаметр 0.3 mm) и попадают во вторую ступень дифференциальной откачки (II). Эта ступень откачивается турбомолекулярным насосом производительностью 100 L/s до вакуума 10^{-1} Pa, что позволяет применить систему электрической фокусировки ионов и сфокусировать ионы на входную диафрагму масс-анализатора (7). Монополярный масс-анализатор MX-7304A находится в третьей ступени дифференциальной откачки (III), откачиваемой турбомолекулярным насосом производительностью 100 L/s до вакуума 10^{-4} Pa, что достаточно для нормальной работы анализатора и системы регистрации ионов.

В этом исследовании ионы были получены в камере ионизации (8), представляющей из себя цилиндрическую полость 5 mm диаметром и 10 mm длиной, которая снабжена источником β -излучения ^{63}Ni („Изотоп“, С.-Петербург) с активностью 10 mCi. В камеру ионизации исследуемый газ с примесью целевого вещества (9) подавался со скоростью $Q_s = 0.1$ L/min и ионизировался. Чтобы транспортировать ионы от камеры ионизации в камеру разделения, использовалось электрическое поле, созданное в камере смешения между камерой ионизации и внешним электродом СПИП, в котором ионы из камеры ионизации перемещаются в очищенном воздушном потоке, что уменьшает фоновый шум при входе в камеру разделения.

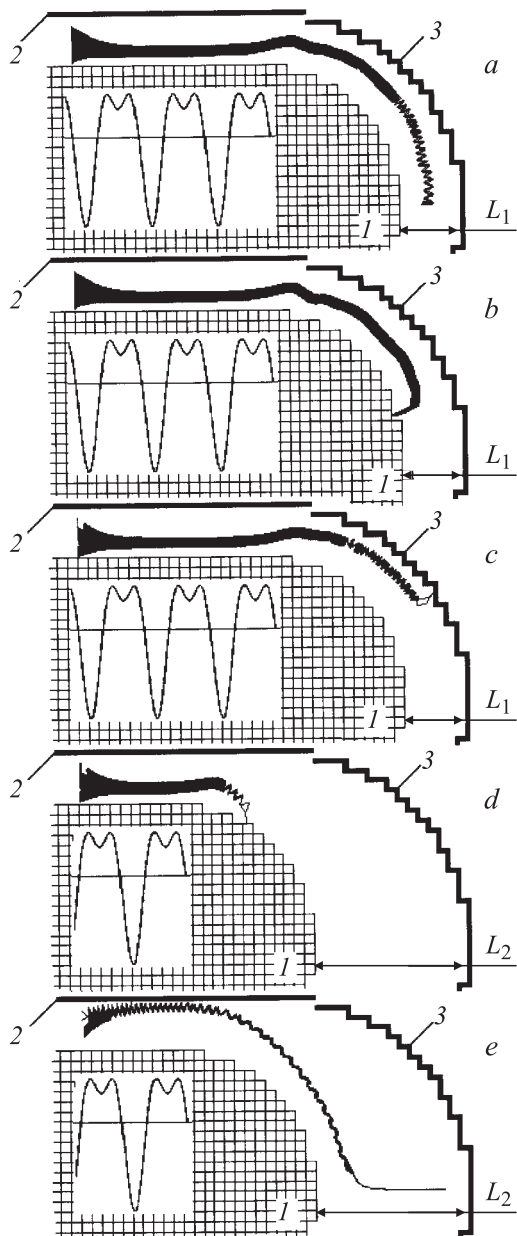


Рис. 2. Результаты расчетов траекторий ионов при атмосферном давлении в системе электродов, составляющих СПИП: 1 — центральный электрод с полусферическим окончанием, внешний диаметр 6 мм; 2 — внешний электрод, внутренний диаметр 10 мм; 3 — выходной электрод с внутренним полусферическим диаметром 10 мм. Напряжение дисперсии $U_d = 3$ кВ и напряжение компенсации $U_c = 10$ В поданы на центральный электрод. *a* — внешний и выходной электроды заземлены, расстояние между центральным и выходным электродами $L_1 = 2$ мм; *b, c* — на выходной электрод подано напряжение $U_e = +6$ В и -6 В соответственно, остальные параметры неизменны; *d, e* — внешний и выходной электроды заземлены, расстояние между центральным и выходным электродами $L_2 = 5$ мм, $U_c = 10$ В (*d*) и 8 В (*e*).

На разделение ионов и передачу через СПИП неблагоприятно воздействуют следы примесей (например, водяных паров) в потоке транспортного газа. Поэтому

транспортный газ (воздух) (10), подаваемый в камеру смешения, как показано на рис. 2, со скоростью потока около $Q_T = 5$ L/min (излишки транспортного газа стравливаются в зазор между подводящей трубкой и камерой смешения) предварительно очищался при прохождении колонки с силикагелем диаметром 50 и высотой 300 мм. После очистки транспортный газ насыщался парами этилового спирта. Это делалось для того, чтобы увеличить поляризуемость газовой среды, в результате чего увеличивается зависимость подвижности ионов от электрического поля и минимизируется влияние водяных паров на поведение ионов, поскольку наличие или отсутствие водяных паров в этих условиях ингибируется наличием паров этанола.

Камера разделения ионов СПИП работает при комнатной температуре, ее электроды питаются генератором асимметричного напряжения (11), который вырабатывает напряжение компенсации. В зависимости от условий эксперимента генератор присоединяется к центральному либо внешнему электроду.

Генератор имеет следующие параметры: форма напряжения описывается уравнением (5), ее графический вид показан на рис. 2; максимальное генерируемое напряжение в пике — 3.6 кВ. Для контроля формы и амплитуды асимметричного напряжения $U_d(t)$ использовался осциллограф С1-112А.

Для экспериментов использовались следующие химикаты: этиловый спирт ректифицированный марки „ХЧ“ использовался без дальнейшей обработки; анилин марки „ХЧ“ перед использованием подвергался однократной перегонке с целью избавления от примесей, возникающих при его окислении в процессе хранения.

Компьютерное моделирование

Траектории ионов, двигающихся в спектрометре приращения ионной подвижности, были рассчитаны с использованием компьютерной программы SIMION [12]. При этом программа использовалась только для расчета электрических полей в СПИП, а законы движения ионов определялись формулой (2). Поток газа моделировался как движение иона с постоянной скоростью 50 см/с (слева направо на рис. 2), он может рассматриваться только как качественный, поскольку не описывает изменений скорости газа около поверхностей, изменений направления движения в области полусферического конца внутреннего электрода или диффузии ионов. Кроме того, при вычислениях траекторий не учитывалось влияние отталкивания ионов и объемного заряда.

Все параметры расчетов были приближены к реально используемым в экспериментальной установке. На рис. 2 показаны три электрода, между которыми создается электрическое поле, в котором движется ион. На центральный электрод подавалось напряжение, удовлетво-

ряющее условиям (1), используемое в экспериментах

$$U_d(t) = U_d(0.66 \sin \omega t + 0.33 \cos 2\omega t), \quad (5)$$

где U_d — напряжение дисперсии, ω — частота асимметричного напряжения ~ 170 kHz.

Графическая форма этого напряжения показана на рис. 2 на центральных электродах.

Кроме $U_d(t)$ на центральный электрод также подается постоянное компенсирующее напряжение U_c , позволяющее держать ион между электродами во время его движения.

Зависимость коэффициента подвижности от электрического поля описывалась с помощью разложения (2), в котором учитывался только член, квадратичный по E . Таким образом, в расчетах

$$K(E) = K_0(1 + \alpha_2 E^2).$$

В работе [13] приведены экспериментальные значения K_0 и $\alpha_2(E/N)$ для иона анилина ($1.81 \text{ cm}^2 \text{ sc}^{-1} \text{ V}^{-1}$ и $10.8 \cdot 10^{-6} \text{ Td}$ соответственно). Эти значения, приведенные к нормальному атмосферному давлению и температуре, также использовались в расчетах.

Движение четырех ионов в СПИП при этих условиях ($U_d = 3 \text{ kV}$, $U_c = 10 \text{ V}$) и нулевых потенциалах на внешнем и выходном электродах показано на рис. 2, *a*. Стартовое положение ионов различается по вертикальной оси между центральным и внешним электродами. Траектория ионов может быть разбита на три области. В первой ион, совершая колебания под действием асимметричного электрического поля, двигается от стартовой позиции в направлении места между электродами, где осуществляются условия его фокусировки. Во второй области, где условия фокусировки выполнены, все четыре иона движутся вместе под действием потока газа. При этом ионы по-прежнему совершают колебания, поэтому их траектория на рис. 2, *a* „размазана“ в широкую полосу. Это движение продолжается до третьей области около полусферического конца центрального электрода, где все ионы останавливаются несмотря на продолжающееся действие на них потока газа. Как показано на рис. 2, *a*, конечная позиция иона не зависит от стартовой. В реальной системе захват ионов может происходить более эффективно, поскольку около полусферического конца центрального электрода всегда есть область, где скорость потока газа мала, что способствует улавливания ионов.

Совершенно очевидно, что ионы не могут бесконечно накапливаться в области их захвата. Влияние объемного заряда будет мешать прохождению следующих порций ионов, выталкивая их на электроды. Поэтому для обеспечения более свободного прохождения ионов сквозь систему электродов, составляющих СПИП и, следовательно увеличения его чувствительности, необходимо минимизировать накопление ионов между электродами. Это можно сделать несколькими способами.

Во-первых, приложить переменное асимметричное напряжение не к центральному, а к внешнему электроду на рис. 2, *a*. На рисунке не показано, что в этом случае при смене полярности асимметричного напряжения (изменении знака перед вторым слагаемым в уравнении (5)) и знака компенсирующего электрического поля (приложенного также к внешнему электроду) ионы фокусируются между центральным и внешним электродами. После прохода между этими электродами ионы далее двигаются по линиям газового потока.

Во вторых, изменить напряжение на выходном электроде. На рис. 2, *b, c* показано влияние изменения этого напряжения на траекторию ионов. Как видно из рисунков, эффект улавливания ионов исчезает довольно быстро (на рис. 2, *b* на выходной электрод подано напряжение $+6 \text{ V}$, на рис. 2, *c* -6 V). При этом существенно, что произойдет быстрее — разрушение ловушки или гибель проходящих ионов на электродах СПИП вследствие воздействия поданного напряжения. На самом деле при меньших напряжениях на выходном электроде разрушения ловушки не происходит — ионы проходят в область около полусферического конца центрального электрода и улавливаются там ближе или дальше от него в зависимости от напряжения на выходном электроде. Ниже мы проверим это экспериментально.

В третьих, следует попытаться отодвинуть центральный электрод от выходного. На рис. 2, *d, e* показаны траектории ионов при сдвиге центрального электрода от 2 mm (рис. 2, *a-c*) до 5 (рис. 2, *d, e*). Условия на рис. 2, *d, e* отличаются значением компенсирующего напряжения U_c (-10 и -8 V соответственно). Как видно из рисунка, условия фокусировки траектории иона выполняются при этом в разных местах между центральным и внешним электродами. Ионы, сфокусированные ближе к центральному электроду, гибнут на нем при выходе в область выходного электрода (рис. 2, *d*), а ионы, сфокусированные около внешнего электрода, беспрепятственно минуют полусферический конец центрального электрода (рис. 2, *e*) и доступны для анализа. Более того, в этом случае происходит фокусировка ионов на ось приборов. Таким образом, при такой конфигурации электродов следует ожидать некоторого уменьшения чувствительности прибора вследствие гибели части ионов на центральном электроде.

Следует упомянуть работу [14], где используется метод виртуальных потенциалов в подобной системе со сдвигом центрального электрода. Метод виртуальных потенциалов заключается в вычислении траектории иона для одного цикла асимметричного напряжения в каждой точке около полусферического конца центрального электрода. Полное перемещение иона за цикл в каждом положении используется, чтобы вычислить виртуальную силу электрического поля и виртуальные потенциалы, которые необходимы, чтобы ион переместился на это расстояние за то же время. После всех вычислений поведение одного иона или облака ионов может быть

рассчитано без использования полей асимметричной формы, зависящих от времени.

В [14] были вычислены виртуальные потенциалы для различных расстояний между центральным и выходным электродами. Показано, что при равных расстояниях центральный электрод–внешний электрод и центральный электрод–выходной электрод имеется виртуальная потенциальная яма примерно посередине между центральным и выходным электродами. При увеличении расстояния между центральным и выходным электродами эта яма сдвигается в сторону центрального электрода до его поверхности. Эти результаты качественно совпадают с результатами нашего моделирования.

Результаты и обсуждение

Рис. 3 показывает ряд спектров СПИП для протонированного иона анилина $\text{H}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$. При получении этих спектров сканировалось напряжение компенсации (U_c) при различных напряжениях дисперсии (U_d), а масс-спектрометр был настроен таким образом, что отслеживал пик $m/z = 94$, соответствующий протонированному иону анилина. Из этих данных, полученных при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении (294 К, 760 Torr), может быть рассчитана зависимость подвижности иона $\text{H}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ от напряженности электрического поля в условиях, при которых проводился эксперимент.

При подключении напряжения дисперсии к внутреннему электроду СПИП происходит сдвиг пика в область отрицательных U_c , а при подключении к внешнему — в область положительных (рис. 3). К сожалению, нам не удалось приложить к внешнему электроду столь же высокое напряжение U_d , как и к внутреннему, поскольку между внешним и выходным электродами возникал электрический разряд (расстояние между этими электродами около 1 мм). Таким образом, напряжение дисперсии на внешнем электроде, показанное на рис. 3, ограничено этим разрядом.

Как видно из рис. 3, пики, полученные при подключении напряжения дисперсии к внутреннему электроду, отличаются от пиков, полученных при подключении U_d к внешнему электроду как по ширине пика, так и по его интенсивности. Это указывает на то, что процессы, происходящие между центральным и выходным электродами, имеют важное значение для получения максимального разрешения и чувствительности СПИП как устройства предварительного разделения ионов для масс-спектрометра. Действительно, два рассмотренных способа подключения отличаются только (с точки зрения теории спектроскопии приращения ионной подвижности) наличием или отсутствием переменного электрического поля асимметричной формы между центральным и выходным электродами.

Меньшая ширина пика при использовании внутреннего электрода для подачи напряжения дисперсии объясня-

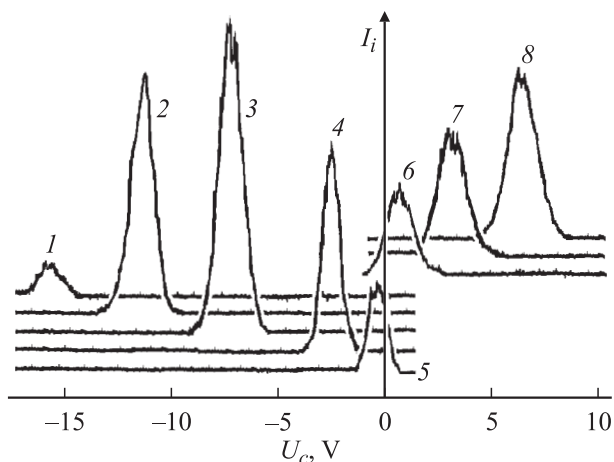


Рис. 3. Ряд спектров СПИП при различных U_d для протонированного иона анилина $\text{H}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$. Расстояние между центральным и выходным электродами 4.6 мм. Напряжение дисперсии (U_d): 1 — 3, 2 — 2.55, 3 — 2.25, 4 — 1.5, 5 — 0.75, 6 — 0.75, 7 — 1.5, 8 — 2.25 kV. Спектры 1–5 сняты при подключении напряжения дисперсии к центральному электроду, 6–8 — к внешнему.

ется, по всей видимости, более сильным фокусирующим влиянием на ионы асимметричного напряжения при сферической геометрии электродов по сравнению с цилиндрической. Например, в [14] показано в приближении „виртуальной потенциальной ямы“, что пространственное распределение ионов, обусловленное диффузией, при сферической геометрии более узкое.

Что касается интенсивности пиков, то они сильно зависят от расстояния между центральным и выходным электродами. На рис. 4 показаны зависимости интенсивностей пиков СПИП иона протонированного анилина от компенсирующего напряжения (и, следовательно, от напряжения дисперсии) при различных расстояниях

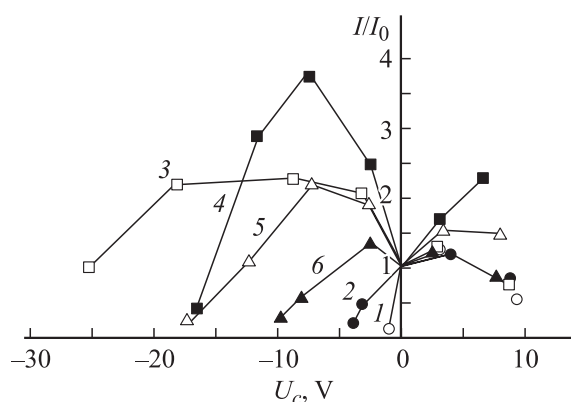


Рис. 4. Зависимость интенсивностей пиков СПИП иона $\text{H}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ от компенсирующего напряжения (и, следовательно, от напряжения дисперсии) при различных расстояниях между центральным и выходным электродами (1 — 2, 2 — 2.7, 3 — 3.6, 4 — 4.6, 5 — 6.1, 6 — 7.9 мм). Отрицательным значениям U_c соответствует подача напряжения дисперсии на центральный электрод, положительным — на внешний.

пряжения дисперсии, поскольку U_c и U_d связаны соотношением (4)) при различных расстояниях центральный–выходной электрод. При этом отрицательным значениям компенсирующего напряжения соответствует подача напряжения дисперсии на внутренний электрод, а положительным — на внешний.

Из рис. 4 видно, что при подаче напряжения дисперсии на внутренний электрод и малых расстояниях между центральным и выходным электродами (2 и 2.7 mm) интенсивность пиков СПИП быстро падает даже при небольших значениях U_c (величина U_d , при которой падение интенсивности пика на 90% 1.05 и 1.65 kV соответственно). Если сравнить эти результаты с рис. 2, а, видно, что именно при этих расстояниях реализуются условия для образования „ионной ловушки“ в области полусферического конца центрального электрода. По всей видимости, облако заряда, образующееся между центральным и выходным электродами, мешает прохождению ионов в масс-спектрометр, что приводит к падению интенсивностей пиков.

При дальнейшем увеличении дистанции между центральным и выходным электродами начинается разрушение ловушки, и, как видно из рис. 4, при расстоянии, равном 3.6 mm, столь быстрого падения интенсивности уже не происходит. Более того, это оптимальное расстояние, при котором наблюдается максимальное разрешение СПИП, поскольку интенсивность пика начинает падать только при напряжении дисперсии 3.6 kV, что обусловлено сравнимыми значениями амплитуды колебаний внутри цилиндрической части аналитического тракта и расстояния между центральным и внешним электродами (1.5 и 1.6 mm соответственно).

Кривая 4 на рис. 4 показывает зависимость интенсивности пика СПИП от U_c при расстоянии между центральным и выходным электродами 4.6 mm. Из рисунка видно, что в этом случае происходит сильное падение интенсивности уже при $U_c = -17$ V ($U_d = 3$ kV), что обусловлено гибелью ионов на центральном электроде (рис. 2, d). С другой стороны, при значениях $U_c \sim -10$ V ($U_d = 2.25$ kV) интенсивность пика СПИП значительно возрастает, что обусловлено, по всей видимости, дальнейшим разрушением ловушки и влиянием фокусировки ионов на центральную ось прибора (рис. 2, e).

Более длинные дистанции между центральным и выходным электродами (6.1 и 7.9 mm, кривые 5 и 6 на рис. 4) приводят к монотонному падению интенсивностей пиков, причем в первую очередь, более круто, падают интенсивности при больших U_c , когда вероятность гибели на центральном электроде, согласно расчетам (рис. 2, d), выше.

Все сказанное, относящееся к рис. 4, описывает случай, когда напряжение дисперсии приложено к внутреннему электроду. Однако на рис. 4 приведены кривые для случая, когда U_d приложено к внешнему электроду (положительные U_c). Как видно из рисунка, в этом случае нет столь критичного влияния расстояния центральный–выходной электрод на интенсивность пика, хотя оп-

тимальное расстояние, связанное с газодинамическими условиями ввода ионов в масс-спектрометр, существует (в нашем случае это 4.6 mm).

Следует отметить, что все интенсивности на рис. 4 нормированы на интенсивность пика (I_0) при нулевом значении U_d и том же расстоянии центральный–выходной электрод. На самом деле I_0 имеет слабый максимум при расстоянии центральный–выходной электрод 4.6 mm, что согласуется с оптимальным расстоянием, полученным при подаче напряжения дисперсии на внешний электрод.

Как следует из рис. 2, b, c, ионную ловушку около полусферического конца внутреннего электрода можно разрушить не только изменением расстояния центральный–выходной электрод, но и созданием разности потенциалов между ними. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с подачей дополнительного постоянного напряжения на выходной электрод (положительного относительно внешнего электрода).

На рис. 5 показаны результаты этих экспериментов при расстоянии центральный–выходной электрод 2.7 mm и напряжении дисперсии, поданной на центральный электрод, 2.25 kV. В этих условиях (при нулевой разности потенциалов между выходным и внешним электродами) ионы не проходят сквозь систему электродов (на рис. 4 — кривая 2 при $U_c \sim 9$ V). Однако, как видно из рис. 5, при подаче на выходной электрод напряжения около +6 V ионы начинают проходить на анализ. Максимальная прозрачность системы электродов достигается при напряжении на выходном электроде порядка +8.5 V и в дальнейшем начинает падать. Таким образом, разрушение ловушки на полусферическом конце центрального электрода действительно способствует увеличению чувствительности прибора.

Важной особенностью на рис. 5 является тот факт, что пики СПИП выходят на спектре при разных U_c в зависимости от напряжения на выходном электроде,

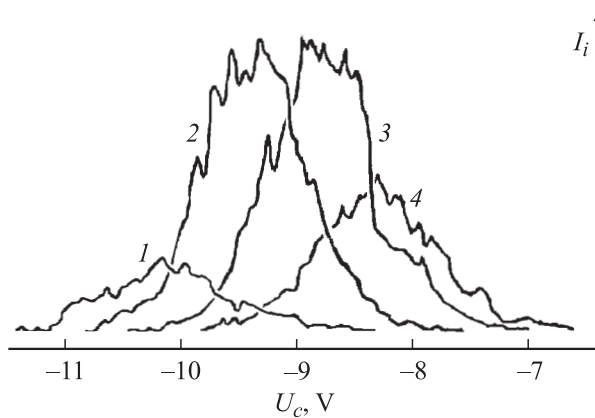


Рис. 5. Зависимость вида спектра СПИП иона $H^+(C_6H_5NH_2)$ от напряжения на выходном электроде (U_e). 1 — $U_e = 6$, 2 — 8, 3 — 9, 4 — 11 V. Расстояние между центральным и выходным электродами 2.7 mm; напряжение дисперсии — 2.25 kV.

причем разброс составляет около 2 V, или более 20% от значения U_c , тогда как уравнение (4) жестко связывает напряжение поля компенсации E_c только с напряжением поля дисперсии E_d и функцией $\alpha(E)$. Дело в том, что значения E_c и E_d разнятся в зависимости от местоположения между центральным и внешним электродами. Поэтому при одном и том же U_d и различных U_c ионы фокусируются на разных расстояниях от центрального электрода, причем при меньших значениях компенсирующего напряжения — ближе к внешнему (см. рис. 2, *d, e*). Поэтому на рис. 5 первыми на анализ (при меньших напряжениях на выходном электроде) выходят ионы, сфокусированные ближе к центральному электроду, а при больших напряжениях на выходном электроде — ионы, сфокусированные ближе к внешнему электроду.

Такое поведение спектра СПИП согласуется с идеей об облаке зарядов, локализованном вблизи полусферического конца центрального электрода и мешающего прохождению ионов после разделения в области между цилиндрическими электродами в аналитический тракт масс-спектрометра. Действительно, если ионы фокусируются ближе к центральному электроду, то и облако заряда локализовано ближе к центральному электроду, поэтому для того чтобы сдвинуть облако заряда на центральный электрод и уничтожить, требуется меньшее напряжение на выходном электроде.

Следует отметить, что чувствительность комбинированного устройства СПИП–масс-спектрометр уступает чувствительности приборов, его составляющих, поскольку потери ионов при последовательном прохождении двух устройств складываются. Так, предел обнаружения как СПИП, так и масс-спектрометром с ионизацией при атмосферном давлении анилина в отсутствие мешающих примесей около 0.01 pg/ml, тогда как комбинированное устройство имеет предел обнаружения более 10 pg/ml, даже в условиях оптимальной юстировки прибора. Поэтому увеличение прозрачности прибора все еще является актуальным, хотя в случае наличия мешающих примесей комбинированное устройство имеет явные преимущества.

Заключение

При моделировании траектории иона в спектрометре приращенная ионной подвижности показано, что в области выхода ионов из спектрометра образуется облако заряда, мешающее выходу ионов из СПИП и их дальнейшему масс-спектрометрическому детектированию. Предложены и экспериментально проверены методы увеличения прозрачности СПИП как инструмента предварительного разделения ионов для масс-спектрометрии. Показано, что выбором местоположения центрального электрода и напряжения на выходном электроде можно увеличить чувствительность прибора примерно в 10 раз

вследствие разрушения ионной ловушки, ответственной за образование облака заряда.

Работа поддержана РФФИ. Грант 07-08-00143-а.

Список литературы

- [1] *Guevremont R.* // J. of Chromatography A. 2004. Vol. 1058. P. 3–19.
- [2] *Горшков М.П.* А.с. № 966583. МКИ 01 № 27/62. БИ 1982. № 38.
- [3] *Mason E.A., McDaniel E.W.* Transport Properties of Ions in Gas. N.Y.: John Wiley & Sons, 1988. 141 p.
- [4] *Buryakov I.A., Krylov E.V., Nazarov E.G., Rasulev U.Kh.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 1993. Vol. 128. P. 143–148.
- [5] *Eiceman G.A., Nazarov E.G., Tadjikov B., Miller R.A.* // Field Anal. Chem. Tech. 2000. Vol. 4. P. 297.
- [6] *Ells B., Barnett D.A., Froese K., Purves R.W., Hruddy S., Guevremont R.* // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 4747.
- [7] *Buryakov I.A., Kolomiets Yu.N., Lupp V.B.* // J. Anal. Chem. 2001. Vol. 56. P. 336.
- [8] *Крылов Е.В.* // ЖТФ. 199. Т. 69. Вып. 1. С. 124–127.
- [9] *Guevremont R., Purves R.W., Barnett D.A., Ding L.* // Int. J. Mass Spectrom. 1999. Vol. 193. P. 45–56.
- [10] *Guevremont R., Ding L., Ells B., Barnett D.A., Purves R.W.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2001. Vol. 12. P. 1320–1330.
- [11] *Первухин В.В., Ибрагимов Р.Р., Моралев В.М.* // ПТЭ. 1997. № 5. С. 122.
- [12] *Dahl D.A.* SIMION 3D Version 6.0 User's Manual, 1995. <http://citeseer.ist.psu.edu/article/dah195users.html>.
- [13] *Буряков И.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 15–20.
- [14] *Guevremont R., Thekkadath G., Hilton C.K.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2005. Vol. 16. P. 948–956.